

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136112

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月 17 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30	N P U	9362-4 J		
64/40	N P Y	9362-4 J		
C 0 8 K 3/00	K K H	7242-4 J		
5/13				
5/15	K K J	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-284707	(71)出願人	390000103 日本ジーイープラスチック株式会社 東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 35 番 4 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)10月22日	(72)発明者	阪 下 健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(72)発明者	下 田 智 明 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(72)発明者	長 井 孝 司 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 共重合ポリカーボネートおよび製造方法ならびに共重合ポリカーボネート組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 流動性に優れるとともに熔融弾性、熔融強度などの成形性、耐熱性、耐水性、色相安定性に優れる共重合ポリカーボネートの製造方法ならびにこの共重合ポリカーボネートを含む組成物。

【構成】 本発明に係る共重合ポリカーボネート、

[A] (i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物と、(iv) 1 分子中に 3 以上の官能基を有する多官能化合物とをアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属からなる触媒の存在下に、熔融重縮合させる。また共重合ポリカーボネート組成物は、[A] と [B] 酸性化合物、エポキシ化合物などの添加剤とからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、

(ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物と、

(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを共重合させてなることを特徴とする共重合ポリカーボネート。

【請求項2】前記共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2～90モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1に記載の共重合ポリカーボネート。

【請求項3】前記共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2～40モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1に記載の共重合ポリカーボネート。

【請求項4】(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンが、レゾルシンであることを特徴とする請求項1に記載の共重合ポリカーボネート。

【請求項5】前記共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物から誘導される構成単位を0.1～3モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1に記載の共重合ポリカーボネート。

【請求項6】(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、

(ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物と、

(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に熔融重縮合させることを特徴とする共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項7】(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、

(ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物と、

(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に熔融重縮合させて得られた反応生成物に酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加することを特徴とする共重合ポリカ

ーボネートの製造方法。

【請求項8】(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、

(ii) レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii) と反応して炭酸結合を形成しうる化合物と、

(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に熔融重縮合させて得られた反応生成物に酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加した後、該反応生成物に減圧処理を施すことを特徴とする共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】触媒として、

(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物とともに、

(b) 含窒素塩基性化合物 および／または

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルを用いることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項10】(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-8}$ ～ $1 \times 10^{-3}$ モルの量で用いることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項11】(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-7}$ ～ $2.5 \times 10^{-6}$ モルの量で用いることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項12】請求項1～5のいずれかに記載の〔A〕共重合ポリカーボネートと、〔B〕添加剤とからなることを特徴とする共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項13】〔B〕添加剤が、(イ) pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ) リン化合物、(ハ) エポキシ化合物、(ニ) フェノール系安定剤、(ホ) 離型剤、(ヘ) ホウ素系化合物、(ト) 充填剤からなる群から選ばれることを特徴とする請求項12に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は共重合ポリカーボネートおよびその製造方法ならびにこれを含む組成物に関し、さらに詳しくは、成形時の流動性に優れるとともに熔融弾性、熔融強度などにも優れる共重合ポリカーボネート、およびこのような特性を有するとともに耐熱性、耐水性、色相安定性にも優れる共重合ポリカーボネートを効率よく製造することができる共重合ポリカーボネートの

製造方法ならびにこの共重合体ポリカーボネートを含む組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリカーボネート成形品は、耐衝撃性などの機械的特性に優れるとともに耐熱性、透明性などにも優れており、広範囲な用途に利用されている。

【0003】ところで一般的に用いられているポリカーボネートは、ジヒドロキシ成分としてビスフェノールAを用いて製造され、ビスフェノールA骨格を有する直線状の分子構造を有している。

【0004】このような分子構造を有するポリカーボネートは、溶融成形時に溶融弾性、溶融強度などに劣ることがあり、溶融弾性、溶融強度などの成形特性の向上が望まれている。このようなポリカーボネートの溶融弾性、溶融強度などの成形特性を向上させる方法として、従来ビスフェノールAとともに多官能化合物を共重合させて、ポリカーボネートを分岐化させる方法が知られている。

【0005】しかしながらポリカーボネートは、直線状構造であっても溶融粘度が高いうえに、多官能化合物の共重合により分岐構造が導入されたポリカーボネートは、さらに溶融粘度が高くなってしまい、流動性が低下してしまう。このように溶融粘度が高くなり、流動性に劣ったポリカーボネートは、成形条件が限定されたり、また成形ムラが生じたりして、均一な成形体を安定して得るのが困難になる。

【0006】このため流動性に優れるとともに溶融弾性、溶融強度などの成形特性にも優れた共重合ポリカーボネートの出現が望まれていた。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、流動性に優れるとともに溶融弾性、溶融強度などの成形特性にも優れる共重合ポリカーボネート、およびこのような特性を有するとともに耐熱性、耐水性、色相安定性にも優れる共重合ポリカーボネートを効率よく製造することができる共重合ポリカーボネートの製造方法ならびにこの共重合体ポリカーボネートを含む組成物を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、

【A】(i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物と(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを共重合させてなる。

【0009】上記のような共重合ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから

誘導される構成単位を好ましくは2~90モル%の量で、より好ましくは2~40モル%の量で含有している。

【0010】また共重合ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物から誘導される構成単位を0.1~3モル%の量で含有していることが好ましい。

【0011】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法は、(i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物と、(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させる。

【0012】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、触媒として、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの量で、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ モルの量で用いる。また(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とともに、(b) 含窒素塩基性化合物 および/または(c) ホウ酸またはホウ酸エステルを用いることが好ましい。

【0013】また本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、このように溶融重縮合させて得られた反応生成物に酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加することが好ましく、さらにエポキシ化合物を添加した後、該反応生成物に減圧処理を施すことが好ましい。

【0014】また本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、この【A】共重合ポリカーボネートと、【B】添加剤とからなる。

【0015】この【B】添加剤は、好ましくは、(イ) pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物、(ニ)フェノール系安定剤、(ホ)離型剤、(ヘ)ホウ素系化合物、(ト)充填剤からなる群から選ばれる。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る共重合ポリカーボネートおよび組成物について説明する。まず本発明に係る共重合ポリカーボネートは、(i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物と、(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物と、を共重合

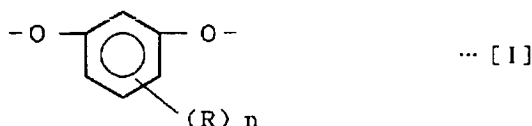
させてなり、(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される単位と、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される単位と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物から誘導される単位と、(iv) 1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物から誘導される単位とを含有している。

【0017】このような(i) レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位は、以下のような一般式

【1】で表される。

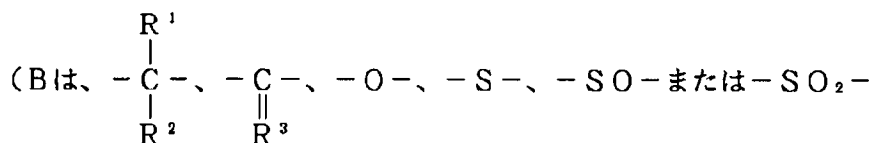
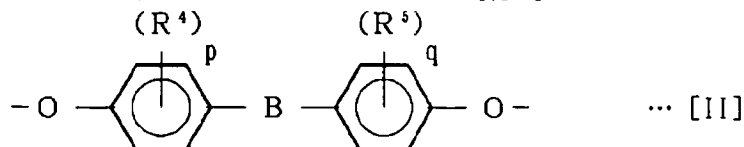
【0018】

【化1】



【0019】上記式【1】において、Rはそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、また

はハロゲンであり、同一であっても異なってもよい。nは0～4の整数である。



【0024】であり、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は水素原子または1価の炭化水素基であり、R<sup>3</sup> は2価の炭化水素基である。またR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なってもよい。p、qは0～4の整数を表す。）このような(ii)芳香族ジヒドロキシ化合物としては、たとえば

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリアル)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス

\*【0020】このような(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンとしては、具体的に、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-ヘプチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-キミルレゾルシン、2,3,4,5-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,5-テトラブロムレゾルシンなどが挙げられる。

【0021】これらのうち、レゾルシンが特に好ましい。

本発明に係る【A】共重合ポリカーボネートでは、このような(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位は、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、100モル%未満の量で含有されているが、好ましくは2～90モル%、さらに好ましくは2～40モル%の量で含有されている。

【0022】(ii)レゾルシンおよび／または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位は、特に限定はされず、通常ポリカーボネートを形成している下記のような芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位であってよい。

【0023】

【化2】

(ヒドロキシアリアル)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリアルエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリアルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリアルスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリアルスルホン類などが挙げられる。

【0025】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して(ii)炭酸結合を導入する化合物としては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネー

ト、ビス(クロロフェニル)カーボネート、*m*-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステル、およびホスゲンなどのハロゲン化カルボニル化合物、などが挙げられる。

【0026】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。また【A】共重合ポリカーボネートは、(i) 1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物から誘導される構成単位を含有している。

【0027】このような(i)多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を3個以上有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個以上有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

【0028】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましい。

【0029】本発明に係る【A】共重合ポリカーボネートでは、このような(i)多官能化合物から誘導される構成単位は、共重合ポリカーボネート中の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%としたときに、通常、3モル%以下好ましくは0.1~3モル%さらに好ましくは0.1~2モル%の量で含有されている。

【0030】本発明に係る【A】共重合ポリカーボネートは、上記のような構成単位以外に、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物から誘導される構成単位を含有してもよい。この構成単位は、ポリエステルポリカーボネートである。

【0031】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニル、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、セバシン酸クロリド、デカン二酸クロリド、ドデカン二酸クロリドなどを挙げるこ

とができる。

【0032】【A】共重合ポリカーボネート中には、このようなポリエステルポリカーボネート単位が、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で存在してもよい。

【0033】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、分岐構造を有している。上記のような【A】共重合ポリカーボネートは、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、通常、100~150℃、好ましくは110~135℃である。

【0034】また熱分解温度は、通常、350~380℃、好ましくは360~380℃である。さらにJIS K 7210に準拠して、温度300℃、荷重1.2kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)は、通常、5~100g/10分、好ましくは8~50g/10分である。

【0035】このような本発明に係る共重合ポリカーボネートは、機械的特性、耐熱性、透明性、色相に優れるとともに、耐薬品性にも優れている。特に本発明に係る共重合ポリカーボネートは、レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を含まない従来のポリカーボネートと比較してMFR(g/10分)が大きく、流動性に優れる。さらに本発明に係る共重合ポリカーボネートは、熔融弾性、熔融強度などの成形特性にも優れている。

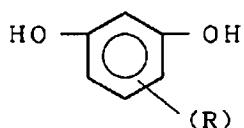
【0036】上記のような【A】共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物と、(iv)1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とを用いて製造されるが、製造方法は、特に限定されない。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物としてホスゲンなどのハロゲン化カルボニルを用いる界面法および溶液法、炭酸ジエステルを用いる熔融法、固相重合法などにより製造される。

【0037】本発明では、これらのうち熔融重合法が好ましく、以下にその詳細を説明する。本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法は、共重合ポリカーボネートを熔融重合法により製造するに際して、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)炭酸ジエステルと、(iv)1分子中に3以上の官能基を有する多官能化合物とが用いられる。

【0038】本発明で用いられる(i)レゾルシンおよび置換レゾルシンは、下記一般式【III】で表される。

【0039】

【化3】

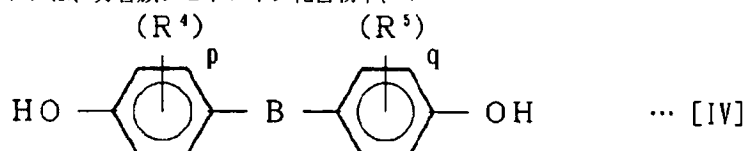


… [III]

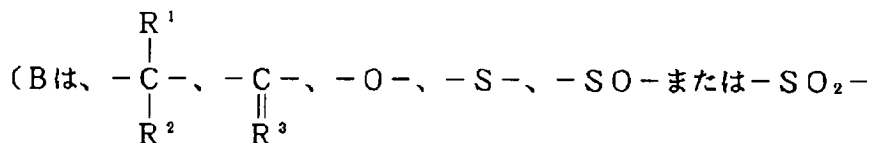
【0040】上記式 [III] において、Rはそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよい。nは0～4の整数である。

【0041】このような置換レゾルシンとして、具体的には、前述の化合物が用いられる。これらのうちでは、レゾルシンが好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0042】本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、このような(i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシンは、芳香族ジヒドロキシ化合物中、\*



… [IV]



【0046】であり、 $R^1$  および  $R^2$  は水素原子または1価の炭化水素基であり、 $R^3$  は2価の炭化水素基である。また  $R^4$  および  $R^5$  は、ハロゲンまたはまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なってもよい。pおよびqは0～4の整数である。) このような(ii)芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0047】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましく用いられる。また(ii)炭酸ジエステルとしては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0048】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、(iii)炭酸ジエステルを100モル%としたとき、炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量でジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有しているともよい。

【0049】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような(iii)炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、0.9

\*100%未満の量で用いられるが、好ましくは2～90モル%、さらに好ましくは2～40モル%の量で用いられる。

【0043】また(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物を100モル%としたとき、好ましくは98～10モル%、さらに好ましくは98～60モル%の量で用いられる。

【0044】このような(ii)レゾルシンおよび/または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に限定されないが、通常は、下記式 [IV] で示される化合物、さらに下記 [IV] のフェニル基に脂肪族基やハロゲン基が置換された化合物などが挙げられる。

【0045】

【化4】

5～1.30モル好ましくは1.01～1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0050】また(iv)1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物としては、具体的には上述したような化合物が用いられる。(iv)多官能化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常0.03モル以下好ましくは0.001～0.03モルさらに好ましくは0.001～0.02モルの量で用いられる。

【0051】本発明では、上記のような(i) レゾルシンおよび/または置換レゾルシン、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物、(iii)炭酸ジエステルおよび(iv)多官能化合物を、(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に熔融重縮合させる。

【0052】このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物(a)としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコールなど好ましく挙げられる。

【0053】より具体的には、このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウ

ム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

【0054】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

【0055】これら化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。このようなアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物(a)は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ モルの量で用いられる。

【0056】アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物(a)の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであると、重合活性を高く維持できるとともに、得られる共重合ポリカーボネートの性質に悪影響を及ぼさない量で酸性化合物(後述する)を添加して、これら化合物が示す塩基性を充分に中和するかあるいは弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0057】本発明では、触媒として、上記のような(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物とともに、(b)塩基性化合物および／または(c)ホウ酸化合物を用いることができる。

【0058】このような塩基性化合物(b)としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0059】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド( $\phi-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )などのアルキル、アリール、

アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 $\text{R}_2\text{NH}$ (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 $\text{RNH}_2$ (式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、ビリジン、ジメチルアミノビリジン、ピロリジノビリジンなどのビリジン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ )などの塩基性塩。

【0060】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

20 【0061】また(c)ホウ酸化合物としては、ホウ酸および下記一般式で示されるホウ酸エステルなどが挙げられる。



式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である。

【0062】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

30 【0063】本発明で触媒として用いられる好ましい組合せとしては、(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とからなる組合せが挙げられる。

【0064】この際、(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物は上記のような量で用いられ、(b)含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。(b)含窒素塩基性化合物の使用量が芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

40 【0065】このように(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調が改良され、透明性に優れた高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させる

ことができる。

【0066】また本発明では、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒、さらに、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒が好ましく用いられる。

【0067】このような組合せからなる触媒において、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b) 含窒素塩基性化合物は、上記したような量で用いられることが好ましい。

【0068】(c) ホウ酸またはホウ酸エステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0069】(c) ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モルであると、熱老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0070】特に(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる触媒は、透明性、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調も改良され、高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0071】このような触媒を用いる(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と(iii)炭酸ジエステルと(iv)多官能化合物との重縮合反応は、従来知られている芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0072】具体的には、80～250℃、好ましくは100～230℃、さらに好ましくは120～190℃の温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルと多官能化合物とを反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルと多官能化合物との反応を行ない、最終的には5mmHg以下好ましくは1mmHg以下の減圧下で240～320℃の温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルと多官能化合物の重縮合反応を行なう。

【0073】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、またバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型で

あっても管型であっても塔型であってもよい。

【0074】このようにして得られる共重合ポリカーボネートでは、通常、極限粘度 $[\eta]$ が0.2～1.2dl/g、好ましくは0.3～1.0dl/gである。上記のような本発明に係る製造方法は、共重合ポリカーボネートの溶融重縮合に際して、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないので環境衛生上好ましい。

【0075】なおレゾルシンまたは置換レゾルシンを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを、直接反応させてレゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位を含有する共重合ポリカーボネートを製造すると、得られる共重合ポリカーボネートでは、透明性あるいは色相が低下することがある。

【0076】これに対して本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法によれば、得られる共重合ポリカーボネートにおいて、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位100モル中、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位が90モル%を超えるような量で(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンを使用しても、他の方法、たとえば界面重合法等に比べて、色相安定性、耐水性、耐熱性の優れた共重合ポリカーボネートが得られる。

【0077】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のような[A]共重合ポリカーボネートと[B]添加剤とからなる。このような[C]添加剤としては、(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物、(ニ)フェノール系安定剤、(ホ)離型剤、(ヘ)ホウ素系化合物(ト)充填剤などが挙げられる。

【0078】これらは、1種あるいは2種以上組合せて用いられる。このような(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体としては、具体的に、亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体が挙げられる。

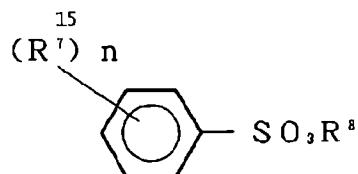
【0079】亜硫酸誘導体としては、ジメチル亜硫酸、ジェチル亜硫酸、ジプロピル亜硫酸、ジブチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸などが挙げられる。硫酸誘導体としては、ジメチル硫酸、ジェチル硫酸、ジプロピル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸などが挙げられる。

【0080】スルフィン酸系化合物としては、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などが挙げられる。またスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、下記一般式[V]で表わされる化合物やそれらのアンモニウム塩が挙げられる。

【0081】

【化5】





... [V]

【0082】式中、R' は炭素数1～50の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、R<sup>8</sup> は水素または炭素数1～50の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、nは0～3の整数である。

【0083】このようなスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、具体的に、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸アンモニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩などが挙げられる。

【0084】さらに上記一般式 [V] で表されるスルホン酸化合物以外にも、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸化合物が挙げられる。

【0085】本発明では、(イ) イオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体として、上記一般式 [V] で表されるスルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましい。さらに上記一般式 [V] において、R'、R<sup>8</sup> が炭素数1～10の置換脂肪族炭化水素基、nが0～1の整数である化合物が好ましく用いられ、具体的には、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。

【0086】これらのうちでも、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。本発明では、上記のような(イ) pK<sub>a</sub> 値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体を、上記 [A] 共重合ポリカーボネートに対して、0.1～10 ppm、好ましくは0.1～8 ppm、特に好ましくは0.1～5 ppm の量で添加する。

【0087】(ロ) リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルが挙げられる。このようなリン酸エステルとしては、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアрилペンタエリスリチルジホスフェート、トリス

(2-クロロエチル) ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル) ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル) ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0088】また亜リン酸エステルとしては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

P(OR)<sub>3</sub>

(式中、Rは脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。これらは同一であっても異なってもよい。) このような式で表される化合物として、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル) ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリスチアールホスファイト、トリス(2-クロロエチル) ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル) ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル) ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス(ノニルフェニル) ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル) ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどが挙げられる。

【0089】さらに亜リン酸エステルとして、ジステアрилペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリチルジホスファイトなどが挙げられる。

【0090】これらのうち(ロ) リン化合物として、上記一般式で表される亜リン酸エステルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エステルが好ましく、特にトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイトが好ましい。

【0091】本発明では、上記のような(ロ) リン化合物を、[A] 共重合ポリカーボネートに対して、通常10～1000 ppm、好ましくは50～500 ppm の量で添加する。

【0092】(ハ) エポキシ化合物としては、1分子中

にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aグリシジルエーテル、テトラブプロモビスフェノール-Aグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジベート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-*t*-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、*N*-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、*N*-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-*t*-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-*n*-ブチル-3-*t*-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが挙げられる。

【0093】これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましい。

【0094】本発明では、このような(ハ)エポキシ化合物を、上記[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常1~2000ppmの量で、好ましくは10~1000ppmの量で添加することが好ましい。

【0095】(ニ)フェノール系安定剤としては、具体

的にたとえば、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-*t*-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールなどが挙げられる。

【0096】本発明では、上記のような(ニ)フェノール系安定剤は、[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられる。

【0097】(ホ)離型剤としては、一般的な離型剤が特に限定されずに用いられる。具体的にはたとえば、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などの炭化水素系離型剤、ステアリン酸、ヒドロキステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などの脂肪酸系離型剤、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などの脂肪酸アミド系離型剤、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などのアルコール系離型剤、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などの脂肪酸エステル系離型剤、シリコンオイル類などのシリコン系離型剤などが挙げられる。

【0098】本発明では、上記のような(ホ)離型剤は、[A]共重合ポリカーボネート100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いることができる。

【0099】また(ヘ)ホウ素系化合物としては、上述したような(c)ホウ酸化合物が挙げられ、具体的に、ホウ酸、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0100】これらのうち、ホウ酸トリフェニルが好ましい。本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物では、上記のような(ヘ)ホウ素系化合物は、[A]共重合ポリカーボネート100重量部あたり、0.00001~0.2重量部、好ましくは0.00005~0.02重量部の量で用いられることが好ましい。

【0101】このような(ヘ)ホウ素系化合物は、上述したように重合時に触媒の成分(c)としてあらかじめ添加して使用することができ、もし重合時に必要量を添加しておけば重合後に添加する必要は特にない。

【0102】また(ト)充填剤としては、一般的に充填

剤または補強剤として知られているものが広く用いられる。具体的には、炭酸カルシウム、水和アルミナ、クレー、硫酸バリウム、カルシウムシリケート、タルク、マイカ粉などの無機系充填剤、ガラス繊維、カーボン繊維、石綿、ナイロン、アラミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ビニロン等の合成繊維などの補強剤が挙げられる。

【0103】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のような(ト)充填剤を、[A]共重合ポリカーボネート100重量部あたり、2~90重量部の量で含有していることが好ましい。

【0104】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、流動性に優れるとともに熔融弾性、熔融強度などの成形特性にも優れ、しかも熔融安定性も向上されている。共重合ポリカーボネート組成物が(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、

(ニ)フェノール系安定剤あるいは(ヘ)ホウ素系化合物を上記の量で含有していると、重合反応で得られた

[A]共重合ポリカーボネート中に残存するアルカリ性触媒が中性化あるいは弱められ、またもし上記(イ)、

(ロ)化合物が過剰に残存しても、これらが(ハ)エポキシ化合物と反応して中性化され、熔融時の滞留安定性が向上される。

【0105】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、従来公知の方法で各成分を混練して製造することができる。たとえば各成分をターンブルミキサーやヘンシェルミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、パンバリーミキサー、ロール等で熔融混練する方法が適宜選択される。

【0106】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物を製造するに際しては、重縮合反応が終了して得られる熔融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートが熔融状態にある間に、直接、[B]添加剤を添加して混練することが好ましい。具体的には、たとえば、反応器内にある重縮合反応で得られた[A]共重合ポリカーボネートに、

[B]添加剤を添加して共重合ポリカーボネート組成物を形成した後、押出機を通してベレタイズしてもよいし、また重縮合反応で得られた[A]共重合ポリカーボネートが反応器から押出機を通してベレタイズされる間に、[B]添加剤を添加して、これらを混練して共重合ポリカーボネート組成物としてもよい。

【0107】[A]共重合ポリカーボネートに各添加剤(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ホ)、(ヘ)、

(ト)を添加する順序は問わない。上記のような好ましい製造方法により得られる共重合ポリカーボネート組成物は、反応生成物である共重合ポリカーボネート[A]が熔融状態にある間に、上記[B]添加剤を添加し混練しているため、得られる樹脂組成物の熱履歴を減らすこ

とができ、色相悪化や熱劣化の少ない共重合ポリカーボネート組成物を得ることができる。

【0108】このような本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のように熔融時の熱安定性が向上されているので、各種添加剤を配合したり、成形するに際して、該組成物からなるペレットを再熔融しても、特に熱分解が抑制され、分子量が低下しにくい。また該共重合ポリカーボネート組成物は、熔融しても着色しにくい。

10 【0109】さらに本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、以下に示すような[B]添加剤以外の通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックスなどを含有してもよい。

【0110】このような他の添加剤は、上記[B]とともに、熔融状態にある[A]に添加することもできるし、また一旦ベレタイズされた共重合ポリカーボネート組成物を再熔融して添加することもできる。本発明では前者の方法が好ましい。

【0111】このような耐熱安定剤としては、具体的には、たとえば、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などが挙げられる。チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)などが挙げられる。

30 【0112】またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

40 【0113】これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。これらの耐熱安定剤は、共重合ポリカーボネート100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.3重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0114】このような耐熱安定剤は、固体状で添加してもよく、液体状で添加してもよい。また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤が特に限定されずに用いられるが、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが用いられる。

【0115】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、たとえば、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0116】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などが挙げられる。

【0117】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。これらは、単独であるいは2種以上組合せて用いられる。

【0118】紫外線吸収剤は、[A]100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1.0重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0119】着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよく、また無機系であっても有機系であってもよい。またこれらを組み合わせて用いてもよい。無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛

などの硫化物、セレン化物、紺青などのフェロシアン化物、ジシクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。

【0120】有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエロー-Sなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタールイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0121】着色剤は、[A]100重量部に対して、通常 $1 \times 10^{-6}$ ~5重量部、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ~3重量部、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4}$ ~1重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0122】上記のような添加剤は、目的によっても異なるが、添加剤の総量が組成物中1.5~80重量%となるような量で含有されていることが好ましい。

【0123】

【発明の効果】上記のような本発明に係る共重合ポリカーボネートは、通常のビスフェノール系ホモポリカーボネートに比較して、特に流動性などの成形性に優れ、さらに熔融弾性、熔融強度などの成形特性にも優れている。このためこの共重合ポリカーボネートは、ブロー成形などによって成形することができる。

【0124】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法によれば、流動性および熔融弾性、熔融強度などの成形特性に優れるとともに耐熱性、耐水性および色相安定性にも優れる共重合ポリカーボネートを効率よく製造することができる。

【0125】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、このような共重合ポリカーボネートを含有してなり、流動性などの成形性に優れ、熔融弾性、熔融強度などの成形特性にも優れるとともに、熔融安定性にも優れており、成形時に熱分解が起こりにくく、分子量が低下しにくいとともに黄色化しにくく、色相安定性に優れている。

【0126】このような共重合ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート組成物は、優れた成形サイクルで、成形ムラなどのない均一なかつ外観に優れた成形体に成形される。本発明に係る共重合ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート組成物は、食品用途、医療用途、自動車用途、電気部品、通信機器部品、精密機器、光学用途などの広範囲な用途に好適に使用できる。

【0127】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0128】

【実施例】本明細書において、共重合ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート組成物の物性測定法および試験法を以下に示す。

【0129】〔ポリカーボネートの組成割合〕<sup>1</sup>H-NMRにより、樹脂中の芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位の割合を測定した。

【0130】〔極限粘度〔IV〕〕塩化メチレン中、20℃でウベローデ粘度計を用いて測定した。

〔メルトフローレート（MFR；g/10分）〕JISK 10-7210に準拠し、温度300℃、荷重1.2Kgで測定した。

【0131】〔黄色度（YI）〕3mm厚の射出成形板を、シリンダー温度290℃、射出圧力1000Kg/cm<sup>2</sup>、1サイクル45秒、金型温度100℃で成形し、X、Y、Z値を、日本電色工業（株）製Colorand Color Difference Meter ND-1001 DPを用いて透過法で測定し、黄色度（YI）を測定した。

【0132】 $YI = 100 (1.277 X - 1.060 Z) / Y$ 〔光線透過率〕ASTM D 1003の方法に従い、20色相測定用の射出成形板を用いて測定した。

【0133】〔ヘイズ〕日本電色工業（株）のNDH-200を用い、色相測定用の射出成形板のヘイズを測定した。

【0134】〔滞留安定性〕320℃の温度で15分間射出成形機のシリンダー内に樹脂を滞留させた後、その温度で射出成形を行った。この成形板のYI、MFR、光線透過率を測定した。

【0135】〔耐水性〕色相測定用の射出成形板をオートクレーブ中の水に浸漬し、125℃のオーブン中に530日間保持する。この試験片を用いてヘイズを測定した。

【0136】〔ブロー成形品外観〕押出機により溶融した樹脂を金型に供給した後、ボトルをブロー成形し、得られたボトルの外観を観察した。

【0137】

【実施例1】ビスフェノールA（日本ジーイープラスチック（株）製）0.3256キロモルと、蒸留精製をおこなったレゾルシン（三井石油化学工業株式会社製）0.100キロモルと、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1,4ジエチルベンゼン（TPP 40A：本州化学株式会社製）0.0044キロモルと、ジフェニルカーボネート（エニィ社製）0.46キロモルとを第1の250リットル槽型攪拌槽に仕込み、140℃で溶解し、このレベルを保つようにビスフェノールAを毎時0.12キロモル、レゾルシンを毎時0.04キロモル、ジフェニルカーボネートを毎時0.16キロモルずつフィードしながら、この混合溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ第2の50リットル槽型攪拌槽に送液する。この槽型攪拌槽の温度は180℃に保つ。

【0138】触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル（ $1 \times 10^{-6}$ モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物）添加し、滞留時間が30分となるようレベルを調整し攪拌する。

【0139】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第3の温度210℃、圧力200mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液する。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去させながら攪拌する。

【0140】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第4の温度240℃、圧力15mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液する。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去させながら攪拌する。

【0141】次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270℃、2mmHgにコントロールした。蒸発機下部よりギヤポンプにて290℃、0.2mmHgにコントロールされた二軸横型攪拌重合槽（L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル）に毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモル（約40kg/時間）ずつ送り込み滞留時間30分にて重合させた。

【0142】次に、熔融状態のままで、このポリマーをギヤポンプにて2軸押出機（L/D=17.5、バレル温度280℃）に毎時芳香族ジヒドロキシ化合物換算で0.16キロモル（約40kg/時間）ずつ送入し、p-トルエンスルホン酸ブチルを毎時0.00032モル（触媒として使用した水酸化ナトリウムの2倍モル量）連続して混練し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してベレットとした。

【0143】結果を表1に示す。

【0144】

【実施例2】実施例1において、ビスフェノールA（日本ジーイープラスチック（株）製）0.2156キロモルと、レゾルシン（三井石油化学工業株式会社製）0.22キロモルを用いた以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0145】結果を表1に示す。

【0146】

【実施例3】実施例1において、触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル（ $1 \times 10^{-6}$ モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物）添加する時に、同時にホウ酸トリフェニルを0.004モル添加した以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。結果を表1に示す。

50 【0147】

【実施例4】実施例3において、重合したポリマーを熔融状態のままで、ギヤポンプにて2軸押出機(L/D=17.5、バレル温度285℃)に毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送入し、p-トルエンスルホン酸ブチルを毎時0.00032モル(触媒として使用した水酸化ナトリウムの2倍モル量)混練する際に、同時に、共重合ポリカーボネートに対してトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(マーク2112:アデカアーガス社製)300ppm、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(セロキサイド2021P:ダイセル化学社製)300ppm、ハイテック164(炭化水素系離型剤:エチルーベトロレアム-アディティブズ社製)1000ppmを連続して混練した以外は実施例3と同様の方法でベレットを得た。

【0148】結果を表1に示す。

【0149】

【実施例5】実施例4において、他の添加剤とともに、*m*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート(マークAO50:アデカアーガス社製)300ppmを連続して混練した以外は実施例4と同様の方法でベレットを得た。

【0150】結果を表1に示す。

【0151】

【実施例6】実施例4において、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.2156キロモルと、レゾルシン(三井石油化学工業株式会社製)0.22キロモルを用いた以外は実施例4と同様の方法でベレットを得た。

【0152】結果を表1に示す。

【0153】

【比較例1】実施例1において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.4356キロモルのみを用いた以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0154】結果を表1に示す。

【0155】

【比較例2~4】実施例5において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.4356キロモルのみを用い、表1に示す化合物を表1に示す量用いた以外は実施例5と同様の方法でベレットを得た。

【0156】結果を表1に示す。

【0157】

10 【実施例7】実施例5において、TPPAのかわりに、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TPTC:三井石油化学株式会社製)0.0044キロモルを用いた以外は実施例5と同様の方法でベレットを得た。

【0158】結果を表1に示す。

【0159】

20 【比較例5】実施例7において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.4356キロモルのみを用いた以外は実施例7と同様の方法でベレットを得た。

【0160】結果を表1に示す。

【0161】

【実施例8】実施例5において、TPPAのかわりに、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(THPE:セラニーズ社製)0.0044キロモルを用いた以外は実施例5と同様の方法でベレットを得た。

【0162】結果を表1に示す。

【0163】

30 【比較例6】実施例8において、レゾルシンは用いず、ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス(株)製)0.4356キロモルのみを用いた以外は実施例8と同様の方法でベレットを得た。

【0164】結果を表1に示す。

【0165】

【表1】

表 1.

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
	TPPA	25/74/1	TPPA	50/49/1	TPPA	25/74/1	TPPA	25/74/1	TPPA	25/74/1
レゾルシン/ビスフェノールA/多官能化合物 (連続) (仕込モル比)										
添加剤										
(イ) 難性化合物 (ポートルエンホルモン酸ブチル) 量 (モル/モル-アルカリ金属)	2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
(ロ) リン化合物 (マーク 3112 : アブカア-ガス) 量 (ppm)	-		-		-		300		300	
(ハ) フェノール系安定剤 (マーク A0-50 : アデカア-ガス) 量 (ppm)	-		-		-		-		300	
(ニ) エポキシ化合物 (セロキサイド 2021P : ダイセル化学) 量 (ppm)	-		-		-		300		300	
(ホ) 難燃剤 (ハイテック 164 : Ethyl Petroleum Additives) 量 (ppm)	-		-		-		1000		1000	
(ヘ) ハウズ系化合物 (トリフェニルボレート) 量 (モル/モル-アルカリ金属)	-		-		2.5		2.5		2.5	
樹脂組成 (組成モル比)										
レゾルシン/ビスフェノールA/トリスフェノールPA	25/74/1		50/49/1		25/74/1		25/74/1		25/74/1	
初 期 粘度 (dI/g)	0.49		0.49		0.49		0.49		0.49	
初 期 MFR (g/10min : 300℃, 1.2kg荷重)	6		8		6		6		6	
初 期 色相 (YI)	1.4		1.5		1.4		1.4		1.4	
初 期 光線透過率 (%)	90.9		90.9		90.9		90.9		90.9	
初 期 へイズ	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
後 期 MFR (g/10min : 300℃, 1.2kg荷重)	6		8		6		6		6	
後 期 MFR上昇率 (%)	2		3		3		5		5	
後 期 色相 (YI)	1.5		1.6		1.5		1.4		1.4	
後 期 光線透過率 (%)	90.8		90.8		90.8		90.8		90.8	
後 期 へイズ	2		2		3		3		3	
耐水性 : へイズ	良好		良好		良好		良好		良好	
成形品外観	良好		良好		良好		良好		良好	

表 1. (续 5)

実測例 5		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
TPPA 50/49/1	TPPA 0/99/1	TPPA 0/99/1	TPPA 0/99/1	TPPA 0/99/1	TPPA 0/99/1
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
300	—	—	—	300	300
—	—	—	—	—	300
300	—	—	—	300	300
1000	—	—	—	1000	1000
25	—	—	25	25	25
例高組成 (組成セル比)					
50/49/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1
0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
8	4	4	4	4	4
1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
8	4	4	4	4	4
5	5	6	5	5	7
1.5	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4
90.8	90.8	90.8	90.8	90.8	90.8
3	2	4	3	3	3
例高組成 (組成セル比)					
50/49/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1
0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
8	4	4	4	4	4
1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
8	4	4	4	4	4
5	5	6	5	5	7
1.5	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4
90.8	90.8	90.8	90.8	90.8	90.8
3	2	4	3	3	3
例高組成 (組成セル比)					
50/49/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1	0/99/1
0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
8	4	4	4	4	4
1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
8	4	4	4	4	4
5	5	6	5	5	7
1.5	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4
90.8	90.8	90.8	90.8	90.8	90.8
3	2	4	3	3	3



表1. (続き)

	実施例7	比較例5	実施例8	比較例6
レゾルシン/ビスフェノールA/多官能化合物(種類) (仕込モル比)	TPTC 25/74/1	TPTC 25/74/1	THPE 25/74/1	TPPA 25/74/1
添加剤				
(イ) 酸化化合物(p-トルエンスルホン酸ブチル) 量(モル/モル-アルカリ金属)	2.0	2.0	2.0	2.0
(ロ) リン化合物(マーク 2112: アデカア-ガス) 量(ppm)	300	300	300	300
(ハ) フェノール系安定剤(マーク AO-50: アデカア-ガス) 量(ppm)	300	300	300	300
(ニ) エポキシ化合物(セロキサイド 2021P: ダイセル化学) 量(ppm)	300	300	300	300
(ホ) 潤滑剤(ハイテック 164: Ethyl Petroleum Additives) 量(ppm)	1000	1000	1000	1000
(ヘ) ホウ素系化合物(トリフェニルボレート) 量(モル/モル-アルカリ金属)	25	25	25	25
樹脂組成(組成モル比)				
レゾルシン/ビスフェノールA/トリスフェノールFA	25/74/1	25/74/1	25/74/1	25/74/1
初期粘度(IV)(dl/g)	0.49	0.49	0.49	0.49
MF <sub>2</sub> (g/10min: 300℃, 1.2kg荷重)	6	4	6	5
色相(YI)	1.4	1.4	1.4	1.5
性 光線透過率(%)	90.9	90.9	90.9	90.9
ヘイズ	0.3	0.3	0.3	0.3
深 留 MF <sub>2</sub> (g/10min: 300℃, 1.2kg荷重)	6	4	6	5
MF <sub>2</sub> 上昇率(%)	2	7	2	5
安 色相(YI)	1.5	1.6	1.5	1.6
定 光線透過率(%)	90.8	90.8	90.8	90.8
性				
耐水性 ヘイズ	2	3	3	3
成形品外観	良好	実施例7より劣る	良好	実施例8より劣る

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 5/36	KKL	7242-4J		
5/49	KKM	7242-4J		
5/55				
C 08 L 69/00	LPU	9363-4J		

T 1/9/1

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009929482 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-197193/199424

XRAM Acc No: C94-090007

**Copolycarbonate for high mouldability and high resistance to heat and water - prepd. by copolymerising resorcinol and/or substd. resorcinol, aromatic dihydroxy cpd., cpd. reactable to form carbonic acid bond and polyfunctional cpd.**

Patent Assignee: NIPPON GE PLASTICS KK (GENE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6136112	A	19940517	JP 92284707	A	19921022	199424 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92284707 A 19921022

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 6136112 A 17 C08G-064/30

Abstract (Basic): JP 6136112 A

The copolycarbonate is prepd. by copolymerisation of (A) resorcinol and/or substd. resorcinol, (B) aromatic dihydroxy cpd. other than (A), (C) cpd. reactable with (A) and (B) to form carbonic acid bond and (D) polyfunctional cpd. which has three or more functional gps. in one molecule. The copolycarbonate contains structural unit derived from (A) in 2 - 90 (2 - 40) mol % of structural units derived from aromatic dihydroxy cpd.. Pref. (A) is resorcinol. The copolycarbonate contains structural unit derived from (D) in 0.1 - 3 mol % per 100 mol % of structural unit derived from aromatic dihydroxy cpd. The copolycarbonate is prepd. by melt polycondensation of the above four components in the presence of catalyst comprising alkali metal cpd. and/or alkaline earth metal cpd. and an acidic cpd. and opt., an epoxy cpd. are added to the reaction prod.. The reaction prod. is then vacuum treated. A nitrogen-contg. basic cpd. and/or boric acid or boric acid ester is used as catalyst together with alkali metal cpd. and/or alkaline earth metal cpd. The alkali metal cpd. and/or alkaline earth metal cpd. is used in  $1 \times 10^{-8}$  to  $1 \times 10^{-3}$  ( $1 \times 10^{-7}$  to  $2.5 \times 10^{-6}$ ) mol per 1 mol of aromatic dihydroxy cpd. A copolycarbonate compsn. is prepd. by adding additive of (a) sulphur-contg. acidic cpd. with a pKa value of less than 3 and/or deriv., (b) phosphorus cpd., (c) epoxy cpd., (d) boron cpd., (e) mould release agent and (f) filler, to the copolycarbonate.

ADVANTAGE - The copolycarbonate has high mouldability, high resistance to heat and water and high colour stability.

Dwg.0/0

Title Terms: CO; POLYCARBONATE; HIGH; MOULD; HIGH; RESISTANCE; HEAT; WATER; PREPARATION; COPOLYMERISE; RESORCINOL; SUBSTITUTE; RESORCINOL; AROMATIC; DI; HYDROXY; COMPOUND; COMPOUND; REACT; FORM; CARBONIC; ACID; BOND; POLYFUNCTIONAL; COMPOUND

Derwent Class: A23

International Patent Class (Main): C08G-064/30

International Patent Class (Additional): C08G-064/40; C08K-003/00;

C08K-005/13; C08K-005/15; C08K-005/36; C08K-005/49; C08K-005/55;

C08L-069/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A00A; A02-A07B; A05-A01B; A05-E06A; A05-E08;

A08-D; A08-F03; A08-M; A08-M03B; A08-R01; A10-D05

Polymer Indexing (PS):

&lt;01&gt;

\*001\* 017; G1149-R G1092 D01 D18 F32 F30; R00851 G1149 G1092 D01 D19 D18 D31 D50 D86 F32 F30; H0033 H0011; P0862 P0839 F41 F44; L9999 L2528 L2506; L9999 L2186-R; S9999 S1387

\*002\* 017; ND03; ND04; B9999 B3623 B3554; B9999 B4682 B4568; B9999  
B4706-R B4568; B9999 B4262 B4240; B9999 B3532 B3372; B9999 B4739  
B4568; K9449; K9949  
\*003\* 017; 1A-R 2A-R; C999 C102 C000; C999 C124 C113; C999 C306  
\*004\* 017; D67 N- 5A; C999 C102 C000; C999 C124 C113; C999 C306  
\*005\* 017; D00 D60 D63 H- B- 3A O- 6A; C999 C102 C000; C999 C124 C113;  
C999 C306  
\*006\* 017; A999 A237; A999 A351 A340  
\*007\* 017; D60 S- 6A; A999 A486-R; A999 A760; A999 A771; B9999 B4751  
B4740  
\*008\* 017; F47 B- 3A P- 5A; A999 A486-R; A999 A760; A999 A771  
?